

**IONIC CONDUCTIVE FILM**

**Publication number:** JP2001035509 (A)

**Publication date:** 2001-02-09

**Inventor(s):** HONMA ITARU; NOMURA SHIGEKI

**Applicant(s):** AGENCY IND SCIENCE TECHN; HONMA ITARU; SEKISUI CHEMICAL CO LTD

**Classification:**

**- international:** C08J5/18; C08J5/20; C08K3/24; C08K5/109; C08K5/41; C08L71/00; C08L83/02; C08L101/00; C08L101/10; C08L101/16; H01B1/06; H01M8/02; C08J5/20; C08J5/18; C08J5/20; C08K3/00; C08K5/00; C08L71/00; C08L83/00; C08L101/00; H01B1/06; H01M8/02; C08J5/20; (IPC1-7): C08J5/20; H01M8/02; C08J5/18; C08K3/24; C08K5/109; C08K5/41; C08L71/00; C08L83/02; C08L101/10; C08L101/16; H01B1/06

**- European:**

**Application number:** JP19990205309 19990719

**Priority number(s):** JP19990205309 19990719

**Abstract of JP 2001035509 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fuel cell capable of coping with high-temperature operation, in which a proton conductive film is composed of an electrolytic film, having high heat resistance and proton transfer substance having a high boiling point in place of water. **SOLUTION:** In an ionic conductive film, which is a film-like member including an organic polymer having carbon in a main skeleton and a three- dimensional crosslinking structure by a metal-oxide bond and has ionic transfer substance within the film, the ionic transfer substance has a dielectric constant of 20 or layer and a boiling point of 150 deg.C or higher. The kind of ions in the ionic conductive film are protons. The film contains therein a proton conductivity imparting agent.; The ionic transfer substance is at least one selected from among the group consisting of propylene carbonate, ethylene carbonate and sulfolanes.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1]An organic polymer which has carbon in a main skeleton.

A three-dimensional structure-of-cross-linkage object by a metal-oxygen bond.

It is the ion-conductive film provided with the above, and specific inductive capacity is 20 or more, and said ion transmitter is characterized by the boiling point being not less than 150  
\*\*.

[Claim 2]The ion-conductive film according to claim 1 which ionic species of an ion-conductive film are protons, and is characterized by having a proton conductivity grant agent in a film.

[Claim 3]Claim 1 or an ion-conductive film given in dyadic in which an ion transmitter is characterized by being at least one thing as which it is chosen from a group which it becomes from propylene carbonate, ethylene carbonate, and sulfolane.

[Claim 4]The ion-conductive film according to claim 1, 2, or 3, wherein a three-dimensional structure-of-cross-linkage object by a metal-oxygen bond is formed of a silicon-oxygen bond.

[Claim 5]The ion-conductive film according to claim 2, 3, or 4, wherein a proton conductivity grant agent is inorganic solid acid.

[Claim 6]The ion-conductive film according to claim 2, 3, 4, or 5 which a proton conductivity grant agent is inorganic solid acid, and is characterized by this inorganic solid acid having a metal-oxygen bond and a covalent bond.

[Claim 7]The ion-conductive film according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 in which an organic polymer is characterized by having a hydrolytic silyl group in a main chain terminal part and/or a side chain.

[Claim 8]The ion-conductive film according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7, wherein an organic polymer had a hydrolytic silyl group in a main chain terminal part and/or a side chain and has joined together by three-dimensional structure-of-cross-linkage object and a covalent bond via this hydrolytic silyl group.

[Claim 9]The ion-conductive film according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, or 8, wherein an organic polymer is polyether.

[Claim 10]The ion-conductive film according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9, wherein an organic polymer is polytetramethylene oxide.

[Claim 11]The ion-conductive film according to claim 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, or 10, wherein a proton conductivity grant agent is tungstophosphoric acid.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an ion-conductive film.  
the ion-conductive film used more for details by the polymer electrolyte fuel cell, a chemical sensor, an ion-exchange membrane, etc. -- as main, it is related with a proton conductive film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The conventional technology of this invention is described mainly about the proton conductive film for fuel cells. Generation efficiency of a fuel cell is high, it is excellent in environment nature, and is expected as a power plant of the next generation which can contribute to solution of the environmental problem and energy problems which are big technical problems now.

[0003] Although a fuel cell is classified into some according to an electrolytic kind, even if it compares a polymer electrolyte fuel cell with which other methods, they are small size and high power also in this.

It is considered as the next-generation main force as a small-scale type on site, the object for mobiles (mount), and a portable fuel cell.

[0004] Although the polymer electrolyte fuel cell has not resulted in the practical use stage yet under the present circumstances, the electrolyte membrane of the fuel cell used by the trial production or the testing phase, Perfluoro alkylene is made into a main skeleton and the fluorine system film which has ion exchange groups, such as a sulfonic group and a carboxylic acid group, at the end of a perfluoro vinyl ether side chain in part is mainly used. as such a fluorine system film -- a Nafion<sup>R</sup> film (Du Pont.) USP4,330,654, a Dow film (Dow Chemical, JP,4-366137,A), an Aciplex<sup>R</sup> film (Asahi Chemical Industry [ Co., Ltd. ] Co., Ltd., JP,6-342665,A), a Flemion<sup>R</sup> film (Asahi Glass [ Co., Ltd. ] Co., Ltd.), etc. are known.

[0005]The present polymer electrolyte fuel cell is operated from a room temperature in an about 80 \*\* comparatively low temperature range. Restriction of this operating temperature is based on the following factors.

- The fluorine system film used has Tg at nearly 130 \*\*, and the ion channel structure which has contributed to proton conduction rather than this in the high-temperature region will be destroyed. Substantially, it can be used only below 100 \*\*. - In order to use water as a proton conduction medium, when it exceeds 100 \*\* which is the boiling point of water, application of pressure is needed, and a device becomes large-scale.

[0006]That an operating temperature is low produces the following demerits for a fuel cell.

- Generation efficiency becomes low.
- Poisoning by CO of a catalyst happens notably.

[0007]Since generation efficiency will improve and also a waste heat management will become possible if an operating temperature will be not less than 100 \*\*, energy is efficiently utilizable. If an operating temperature can be raised to 140 \*\*, improvement in efficiency and not only a waste heat management but the width of catalyst material selection spreads, and a cheap fuel cell can be realized.

[0008]In order to raise an operating temperature, examination of former versatility is performed. Examination of the heat-resistant aromatic content polymer material in which a typical examination serves as instead of [ of fluorine membrane ], For example, although it is polybenzimidazole (JP,9-110982,A), polyether sulphone (JP,10-21943,A, JP,10-45913,A), a polyether ether ketone (JP,9-87510,A), etc., All are very upright high molecular compounds, and have the problem that possibilities, such as breakage, are high, in the case of electrode formation. In order that these aromatic system polymer material may give proton conductivity, it is embellished with acidic groups, such as a sulfonic group and a phosphate group, and serves as water solubility or water swelling nature. It is inapplicable to the system which water like a fuel cell generates in the case of water solubility, and also in the case of water swelling nature, an electrode may be damaged with the stress by swelling, or membrane failure may happen by the strength reduction of the film by swelling. Therefore, in spite of the present place and various examination, it has endurance at sufficient elevated temperature (not less than 100 \*\*), and the proton conductive film with which it was satisfied of mechanical performance etc. does not exist yet.

[0009]It is one of the causes by which it makes the elevated-temperature operation difficult that existence of water is also indispensable as a substance which plays a role of proton transfer in the present proton conductive film on the other hand as mentioned also to the above-mentioned technical problem. Proton conduction performance is greatly influenced by the content of the water in the film, and the proton conductive film represented by Nafion<sup>R</sup> does not show proton conductivity, when water does not exist. For this reason, at the elevated temperature over 100 \*\*, application of pressure is needed and the burden to a device becomes large. Since remarkable high voltage is needed in exceeding especially 150 \*\*, it is not desirable from the field of not only becoming a cost hike of a fuel cell but



safety.

[0010]When operating at about 80 \*\* from a room temperature like the present, the point that water is indispensable is one of the big technical problems. In order to make water always exist, it is necessary to make fuel, such as hydrogen, into a humidified state and to send it in, for example. Although the moisture content management in the film by fuel humidification is studied energetically, the things itself which needs such strict and complicated moisture content management make the structure of a fuel cell complicate, or it becomes causes, such as failure.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention can solve the above technical problems, a heat-resistant high electrolyte membrane and the proton conductive film which compounded the high boiling point proton transmitter which replaces water can be obtained, and the fuel cell corresponding to high temperature operation can be realized.

[0012]

[Means for Solving the Problem]In an ion-conductive film which this invention 1 is a filmy body which has an organic polymer which has carbon in a main skeleton, and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object by a metal-oxygen bond, and has an ion transmitter in a film, Said ion transmitter is an ion-conductive film, wherein specific inductive capacity is 20 or more and the boiling point is not less than 150 \*\*. Ionic species of an ion-conductive film are protons, and this invention 2 is an ion-conductive film of this invention 1 having a proton conductivity grant agent in a film.

[0013]In this invention 1, ion refers to a proton so that alkali metal ion, such as lithium, and this invention 2 may describe. As mentioned above, in order to obtain a film in which ion (especially proton) conduction is possible at an elevated temperature, a stable film which does not cause a structural change, and an ion transmitter to which evaporation does not take place easily in an elevated temperature are required also of an elevated temperature.

[0014]when it becomes an elevated temperature and an organic high polymer becomes soft using a solid (crystal -- and/or, amorphous) state of an organic high polymer, ion channel structure is lost, and the conventional fluorine system proton conductive film loses proton conductivity. In order to prevent this, polymers and an inorganic bridging body of an aromatic system with high softening temperature are used. However, each of these aromatic system polymers and inorganic bridging bodies is dramatically upright, and it becomes easy to damage them at the time of handling and electrode production.

[0015]In this invention 1, a film which composite-ized an organic polymer which has carbon in a main skeleton for the purpose of making the moderate pliability of an organic polymer and the heat resistance of an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object have, and metallic-oxide three-dimensional structure-of-cross-linkage objects, such as silicon, titanium, and a zirconium, is produced. As for an organic polymer used by this invention 1, decomposition does not take place at 140 \*\* and main chain structure is not decomposed by acid.

[0016]With an organic polymer, here, for example Polyethylene oxide, polypropylene oxide, Polyether, such as polytetramethylene oxide and polyhexamethylene oxide; Tetraethylene glycol, Straight-chain-shape diol, such as hexaethylene glycol, octaethylene glycol, and decaethylene glycol; Poly(meta) acrylic acid, Poly(meta) acrylic acid n-propyl, poly(meta) acrylic acid isopropyl, Poly(meta) acrylic acid n-butyl, poly (meta) isobutyl acrylate, Poly (meta) acrylic acid sec-butyl, poly(meta) acrylic acid tert-butyl, Poly(meta) acrylic acid n-hexyl, poly(meta) acrylic acid cyclohexyl, Poly(meta) acrylic acid n-octyl, poly(meta) acrylic acid isooctyl, Poly (meta) 2-ethylhexyl acrylate, poly (meta) decyl acrylate, Poly(meta) acrylic acid lauryl, poly(meta) acrylic acid isononyl, Poly(meta) acrylic acid, such as poly (meta) acrylic acid isoboronol, poly(meta) acrylic acid benzyl, and poly(meta) acrylic acid stearyl; Polyacrylamide, poly N-alkyl acrylamide, Acrylamide, such as poly 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid; Polyvinyl acetate, Poly formic acid vinyl, polyp Ropion acid vinyl, polybutanoic acid vinyl, poly n-caproic acid vinyl, Poly isocaproic acid vinyl, polyoctanoic acid vinyl, poly lauric acid vinyl, Polypulmitic acid vinyl, polystearic acid vinyl, polytrimethyl vinyl acetate, Polychlorovinyl acetate, polytrichloroacetic acid vinyl, polytrifluorovinyl acetate, Acetal resin, such as vinyl ester; polyvinyl alcohol; polyvinyl butyrals, such as polybenzoic acid vinyl and polypivalic-acid vinyl; Polyethylene, Polyolefines, such as polypropylene and polyisobutylene; although fluoro-resin [, such as polytetrafluoroethylene and polyvinylidene fluoride, ]; etc. are mentioned, this invention is not limited to this. These copolymers may be used, and these organicity polymer can also mix and use one or more kinds.

[0017]These organicity polymer may take into consideration compatibility with an ion conduction substance or an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object, and may introduce a polar group into a side chain. It is desirable to introduce polar groups, such as a carboxylic acid group, a hydroxyl group, a sulfonic group, and a phosphate group, with techniques, such as copolymerization, in polyolefines and a fluoro-resin especially.

[0018]A molecular weight of an organic polymer in this invention 1 is 500,000 or less [ 50 or more ] in weight average molecular weight. Here, if weight average molecular weight becomes less than 50, a softening function of an organic polymer cannot fully demonstrate, but on the other hand, if 500,000 is exceeded, an effect of improvement in heat-resistant by composite with an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object will become low.

[0019]Thus, a film having sufficient heat resistance and moderate pliability in which handling and electrode production are possible can be attained by compounding an organic polymer which is a soft component, and an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object which is heat-resistant ingredients. Sufficient heat resistance means that it is not less than 100 \*\*, and refers to not less than 140 \*\* preferably here.

[0020]In an ion-conductive film of this invention 1, it has an ion transmitter in a film. Here, proton conduction is mainly described. In an old proton conductive film, although water is

used in most cases as a proton transmitter, above 100 \*\*, evaporation of water takes place and sufficient proton conduction performance cannot be demonstrated. Even if it is less than 100 \*\*, water vapor pressure of water needs moderate humidification in a sufficiently high temperature, and this has become a factor which complicates the fuel cell device itself.

[0021]In this invention 1, specific inductive capacity is 20 or more as an ion transmitter, and the boiling point uses a not less than 150 \*\* thing. Here, if specific inductive capacity is high, Coulomb force of ion feed materials (an ionic compound, a proton conductivity grant agent especially described by this invention 2 when it was a proton), and ion will become weak, and ionic dissociation of it will become possible. Ion comes to have moderate compatibility to an ion transmitter, and ion transfer performance improves.

[0022]As a value of concrete desirable specific inductive capacity, it is 40 or more still more preferably 30 or more more preferably 20 or more in specific inductive capacity. If specific inductive capacity is 20 or more ion transmitters, ionic dissociation will happen, but if specific inductive capacity uses less than 20 ion transmitter, ionic dissociation does not happen and sufficient ion conductivity cannot be secured.

[0023]Since it is the purpose to use an ion-conductive film of this invention above 100 \*\*, the boiling point of an ion transmitter uses a thing of not less than 200 \*\* of boiling points preferably using a not less than 150 \*\* thing. Specifically Ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, sulfolane, 3-methyl sulfolane, dimethylsulfoxide, dimethylformamide, N-methyl oxazolidinone, N,N-dimethylimidazolidinone, 3-methyl sulfolane, 2,4-dimethylsulfolane, glycerin, etc. are mentioned. These ion transmitters may be used independently, and plurality may be mixed and they may be used. Since stability etc. are increased, as long as the boiling point is high enough, other solvents may be used together and a small amount of water may be used together by a case for improvement in proton conductivity.

[0024]As raised to this invention 2, when ionic species are protons, in an ion-conductive film, it has a proton conductivity grant agent in a film. What is called an acid compound that emits a proton is used for a proton conductivity grant agent. As a kind of acid, phosphoric acid, sulfuric acid, sulfonic acid, carboxylic acid, boric acid, inorganic solid acid, its derivative, etc. can be used, and these may be used together.

[0025]An example for obtaining a film of this invention is given. A metal alkoxide is mixed with an organic polymer as a precursor which forms the three-dimensional structure of cross linkage of a metal-oxygen bond. Under the present circumstances, a suitable solvent may be used. Although it is common to use ether, such as alcohols, such as methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, and t-butanol, a tetrahydrofuran, and dioxane, as a solvent, It is good if usable to mixing of an organic polymer and a metal alkoxide instead of what is limited to these.

[0026]A proton conductivity grant agent is added to this solution an ion transmitter and if needed, and it is considered as a precursive solution. After making this solution into the



shape of a film by publicly known methods, such as the cast and a coat, the target film can be obtained by passing through what is called a sol-gel process warmed at arbitrary temperature from a room temperature to about 300 \*\*.

[0027]In the case of desiccation, publicly known methods, such as natural seasoning, stoving, and application-of-pressure heating by autoclave, may be used. Cooking temperature will not be limited, especially if it is the temperature which can form the three-dimensional structure of cross linkage and is a range which an organic polymer etc. do not decompose. Although thickness in particular is not specified, it is usually taken as a thickness of 10micro - 1 mm.

[0028]Although a ratio in particular of an organic polymer and an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object is not specified, it is preferred that it is by a ratio to 3:97-97:3 with a wt. ratio. If an organic polymer is less than 3 % of the weight, the membranous softening effect cannot be expected and an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object cannot expect an effect of improvement in heat-resistant in less than 3 % of the weight. As for an ion transmitter, it is preferred that it is five or more to the film weight 100. Less than [ this ], the good ion conductivity can expect neither. When adding a proton conductivity grant agent and considering it as a proton conductive film, it is preferred that it is five or more to the film weight 100. Less than [ this ], good proton conductivity cannot be expected. If it is a range which an addition maximum in particular of an ion conduction substance and a proton conductivity grant agent does not have, and does not spoil membranous physical properties, it is desirable to carry out abundant addition as much as possible.

[0029]As a metal alkoxide, here, for example A tetraethoxysilane, A tetramethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, tetra-n-butoxysilane, tetra-t-butoxysilane, Or alkoxy silicate, such as monoalkyl one of these and dialkyl, Tetraethoxytitanium, tetra-isopropoxy titanium, tetra-n-butoxytitanium, tetra-t-butoxytitanium, Or alkoxy titanate containing crosslinking reaction speed-control group substitution products, such as monoalkyl one of these, a dialkyl object, and an acetylacetone, its oligomer, alkoxy zirconate, etc. are mentioned.

[0030]In order to accelerate generation of a three-dimensional structure-of-cross-linkage object, water may be made to exist in the system of reaction, and acid, such as chloride and phosphoric acid, may be added as a catalyst. Since it is accelerated also by a base, generation of the three-dimensional structure of cross linkage may use a base catalyst, for example, ammonia etc. When it has a metal alkoxide which has a hydrolytic silyl group etc. in an end and/or a side chain of an organic polymer so that it may raise with this invention 7, a metal alkoxide may be added separately as mentioned above, and even if it does not newly add a metal alkoxide, the three-dimensional structure of cross linkage can be attained.

[0031]After forming a film which a manufacturing method quoted here is an example, for example, consists of an organic polymer and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object of a metal-oxygen bond beforehand, a proton conductivity grant agent, How to dip a

film in a fluid containing an ion transmitter, and dope a proton conductivity grant agent and an ion transmitter, Form a porous inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object, dip in a monomer which is a precursor of an organic polymer solution or an organic polymer, and Composite, How to dope a proton conductivity grant agent and an ion transmitter after passing through a polymerization process, when a monomer is added, A film of an organic polymer can be prepared beforehand, after contacting and swelling a metal alkoxide solution to this, a sol-gel process can be performed, and also a method of doping a proton conductivity grant agent and an ion transmitter after that, etc. can be performed.

[0032]In a method especially quoted at the end of forming an organic polymer film beforehand, an organic polymer may have the false structure of cross linkage by the structure of cross linkage or a hydrogen bond by a covalent bond, crystallization, etc. After making an organic polymer construct a bridge into a sol-gel process and considering it as a film, an organic polymer may be made to construct a bridge by an electron beam or ultraviolet rays.

[0033]An ion-conductive film in an elevated temperature made into the purpose is realizable by using collectively an ion transmitter which exists stably by this invention 1 also at coexistence of membranous heat resistance and physical properties, and also an elevated temperature.

[0034]A proton conductive film in an elevated temperature made into the purpose is realizable by using collectively a proton transmitter which exists stably, and a proton conductivity grant agent by this invention 2 also at coexistence of membranous heat resistance and physical properties, and also an elevated temperature.

[0035]This invention 3 is this invention 1 or an ion-conductive film of 2 in which an ion transmitter is characterized by being at least one thing as which it is chosen from a group which it becomes from propylene carbonate, ethylene carbonate, and sulfolane.

[0036]As an ion transmitter used by an ion-conductive film of this invention, as this invention 1 described, specific inductive capacity is 20 or more, and the boiling point uses a not less than 150 \*\* thing, but especially a thing it chooses from propylene carbonate, ethylene carbonate, and sulfolane, and is used as mentioned by this invention 3 is preferred. Sulfolane points out here sulfolane and 3-methyl sulfolane which is the substitution product, 2,4-dimethylsulfolane, etc. Specific inductive capacity is 65, 90, and 43, respectively, and these take a sufficiently big value, although proton transfer performance is demonstrated, On the other hand, the boiling points are 242 \*\*, 238 \*\*, and 287 \*\*, respectively, for example, when it thinks as a proton conductive film, and operating a fuel cell at 100 \*\*, it exists stably [ enough ] as a fluid. That is, also in a not less than 100 \*\* elevated temperature, ion can be stably transmitted by using these ion conduction substances. These ion transmitters may be used independently, and plurality may be mixed and they may be used. Since stability etc. are increased, as long as the boiling point is high enough, other solvents may be used together, and in order to raise proton conductivity

further, a small amount of water may be used together by a case.

[0037]This invention 4 is this inventions 1 and 2 or an ion-conductive film of 3, wherein a three-dimensional structure-of-cross-linkage object by a metal-oxygen bond is formed of a silicon-oxygen bond.

[0038]As this invention 1 described, bipolar membrane of an organic polymer and metallic-oxide three-dimensional structure-of-cross-linkage objects, such as silicon, titanium, and a zirconium, can attain an ion-conductive film which can operate also at an elevated temperature, but. An inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object used here has preferred what is called silsesquioxane or structure called silica of having a silicon-oxygen bond, as mentioned by this invention 4. In order to form such a film, alkoxy silicate quoted by this invention 1 can be used. Alkoxy silicate has acid resistance and good heat resistance, they are cheaper than alkoxy titanate and alkoxy zirconate, it is easy also for reactant control, and, also economically, becomes very advantageous also from a field of a manufacturing process.

[0039]This invention 5 is this inventions 2 and 3 or an ion-conductive film of 4, wherein a proton conductivity grant agent is inorganic solid acid.

[0040]As this invention 2 described, in using an ion-conductive film of this invention as a proton conductive film, it has a proton conductivity grant agent in a film. Although phosphoric acid, sulfuric acid, sulfonic acid, inorganic solid acid, its derivative, etc. can be used for a proton conductivity grant agent, A point that organic phosphorus acid monoester, organic-sulfonic-acid monoester, organic sulfonic acid, and inorganic solid acid can use preferably, and bleed out from a proton conductive film cannot break out easily in this to especially inorganic solid acid is preferred.

[0041]With organic phosphorus acid monoester here Mono- octyl phosphate, It is monododecyl phosphate, monooleyl phosphate, etc., organic-sulfonic-acid monoester is dodecylsulfuric acid, octylsulfuric acid, etc., and organic sulfonic acid is lauryl sulfonic acid, stearyl sulfonic acid, etc. Even if these organic acid has an organic polymer and an interaction which a proton conductive film of this invention has and environmental stress, such as heating, happens, it can prevent these proton conductivity grant agent carrying out bleed out from a film.

[0042]Inorganic solid acid can refer to inorganic oxo acid, and what has Keggin structure of tungstophosphoric acid, molybdophosphoric acid, etc. and the Dawson structure also in it can use preferably. In this invention, more than plurality may use together these organic acid and inorganic solid acid.

[0043]A proton conductivity grant agent is inorganic solid acid, and this invention 6 is this inventions 2, 3, and 4 or an ion-conductive film of 5, wherein this inorganic solid acid has a metal-oxygen bond and a covalent bond.

[0044]As this invention 5 described, can use inorganic solid acid as a proton conductivity grant agent, but. What a metal-oxygen bond which is inorganic oxo acid and is included in these also in this has combined by inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage



object which an ion-conductive film of this invention has, and a covalent bond can use preferably. Since bleed out from a film of a proton conductivity grant agent, decomposition, etc. can be prevented even if environmental stress, such as heating, happens if it has such combination, proton conductivity stable even if it was an elevated temperature can be attained. For example, when tungstophosphoric acid and the inorganic three-dimensional structure of cross linkage are what is depended on a silicon-oxygen bond as inorganic solid acid as a concrete example, that in which a covalent bond of silicon-oxygen-tungsten is formed is pointed out. It can be checked with an infrared absorption spectrum, an  $\text{Si}^{29}$ -NMR spectrum, etc. whether this combination has arisen.

[0045]This invention 7 is this inventions 1, 2, 3, 4, and 5 or an ion-conductive film of 6 in which an organic polymer is characterized by having a hydrolytic silyl group in a main chain terminal part and/or a side chain.

[0046]Although an ion-conductive film of this invention includes an organic polymer and an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object, it is preferred to use for an end piece and/or a side chain of an organic polymer an organic polymer which has a hydrolytic silyl group.

[0047]Here, a hydrolytic silyl group reacts to water, carries out silanol ( $\text{Si-OH}$ ) generation, and points out what alkoxy groups, such as one or more methoxy groups, an ethoxy basis, n-propoxy group, an isopropoxy group, and n-butoxy group, chlorine, etc. combined with silicon.

[0048]As an example of what has a hydrolytic silyl group in an end piece and/or a side chain of an organic polymer, what a hydrolytic silyl group combined with an end piece of a polypropylene glycol (the Kaneka Corp. make.) what (the Kaneka Corp. make.) a hydrolytic silyl group combined with an end piece and/or a side chain of a trade name "SAIRIRU" and polyisobutylene What (the Kaneka Corp. make, trade name "ZEMURAKKU") a hydrolytic silyl group combined with an end piece and/or a side chain of a trade name "EPION" and polyacrylate is marketed. If it is a polymer which has a hydroxyl group and an amino group, for example in an end or a side chain even if it is other polymer, By reacting, commercial 3-triethoxy silyl propylisocyanate (Shin-etsu silicone company make, trade name "KBE9007"), If it is a polymer which has a halogen group in an end piece and/or a side chain, an organic polymer which has a hydrolytic silyl group in an end piece and/or a side chain can be easily manufactured by reacting amine content hydrolytic silyl compounds, such as 3-aminopropyl triethoxysilane. An organic polymer which has a hydrolytic silyl group in an end piece and/or a side chain can be easily manufactured also by carrying out copolymerization of the hydrolytic silyl compound which has functional groups, such as an unsaturated bond which can polymerize, to an organic polymer monomer.

[0049]In using for such an end piece and/or a side chain an organic polymer which has a hydrolytic silyl group, even if it does not add a precursor which generates another inorganic three-dimensional structure of cross linkage, a hydrolysis silyl group of an end piece forms an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object, but. A precursor which



generates another inorganic three-dimensional structure of cross linkage may be added.

[0050]This invention 8 is this inventions 1, 2, 3, 4, 5, and 6 or an ion-conductive film of 7, wherein an organic polymer had a hydrolytic silyl group in a main chain terminal part and/or a side chain and has joined together by three-dimensional structure-of-cross-linkage object and a covalent bond via this hydrolytic silyl group.

[0051]When a polymer which has a hydrolytic silyl group is used for an end piece and/or a side chain which were described by this invention 7, Or a functional group in which an organic polymer and a reaction are possible to a hydrolytic silyl compound, For example, when a compound which has an isocyanate group, a vinyl group, an epoxy group, etc. is used as an inorganic bridge construction precursor, an organic polymer and an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object serve as a form united by a covalent bond, and serve as what is called an organic-inorganic hybrid film that an organic compound and an inorganic compound composite-ized with a molecular level. When it becomes such a film, a heat stabilization effect by an inorganic compound is very desirable as an ion-conductive film which increases more and is used at an elevated temperature.

[0052]This invention 9 is this inventions 1, 2, 3, 4, 5, 6, and 7 or an ion-conductive film of 8, wherein an organic polymer is polyether.

[0053]As this invention 1 described, polyether, poly(meta) acrylic acid, acrylamide, vinyl ester, polyvinyl alcohol, acetal resin, polyolefines, a fluoro-resin, etc. can be used for an organic polymer, but. Also in this, when compatibility with an ion transmitter or an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object is taken into consideration, it is more preferred to use polyether.

[0054]This invention 10 is this inventions 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, and 8 or an ion-conductive film of 9, wherein an organic polymer is polytetramethylene oxide.

[0055]As this invention 9 described, it is preferred to use polyether as an organic polymer in this invention, but when heat resistance is taken into consideration, it is still more preferred to use polytetramethylene oxide. Although a molecular weight in particular of polytetramethylene oxide is not restricted, 200 or more and 2000 or less thing is preferably used for weight average molecular weight.

[0056]When introducing a hydrolytic silyl group into an end of polytetramethylene oxide, as explanation of this invention 6 described, the target compound can be obtained by making polytetramethylene oxide react to a hydrolytic silyl compound which has an isocyanate group at a moderate temperature.

[0057]This invention 11 is this inventions 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 9 or an ion-conductive film of 10, wherein a proton conductivity grant agent is tungstophosphoric acid.

[0058]Although this invention 5 explained a proton conductivity grant agent in detail, especially its thing for which tungstophosphoric acid is used also in this is preferred. As this explained [ this invention 6 ] stability to heat, when joint generation with an inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object is taken into consideration, it is because tungstophosphoric acid is good.

[0059]

[Example]Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples. As long as there was no notice, a compound, a solvent, etc. to be used used the commercial item as it was.

[0060][Appraisal method]

(1) The heat-resistant evaluation proton conductive film was heated in 140 \*\* oven under a nitrogen atmosphere for 3 hours. The evaluation after heating carried out viewing and bending organoleptics.

O -- Even if it bends, it divides and twists, and it is a flexible film.

x -- It does not become a weak film out of which it bends and comes and which is fractured easily, or a film.[0061](2) By applying silver paste to both sides of the ion-conductive solid-electrolyte membrane (thing after the above-mentioned heat test) of proton conductivity evaluation this invention, and drying them, it was considered as the electrode and the electrode and the electrolyte membrane complex (MEA:Membrane Electrode Assembly) were created. 4 terminal impedance measurement was carried out in the field with a frequency of 0.1 Hz - 2 MHz using the electrochemistry impedance measurement device (the product made by SORATORON, 1260 type), and the proton conductivity of the ion-conductive film was evaluated. If put on measurement, without having been supported in the well-closed container insulated electrically, and humidifying, the electrode and the electrolyte complex sample changed cell temperature from a room temperature to 140 \*\* by the temperature controller in a nitrogen atmosphere or dry air, and measured proton conductivity at each temperature. The measured value in 100C and 140 \*\* was shown as a central value.

[0062](3) Structure evaluation (check of W-O-Si combination)

The ion-conductive solid-electrolyte membrane of this invention was measured by the infrared-absorption (IR) method, and the chemical integrated state was evaluated. When 12 tungstophosphoric acid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) was used as inorganic solid acid, as for the mode of vibration of framework combination which forms the solid acid cluster skeleton (W-O-W), reduction in half breadth and the shift of frequency were observed. This shows that a part of cluster skeleton is changing to the W-O-Si chemical bond. When creating bipolar membrane with a sol-gel method, it is thought that the end silanol group carried out the chemical reaction to the solid acid surface, and formed the framework and the covalent bond.

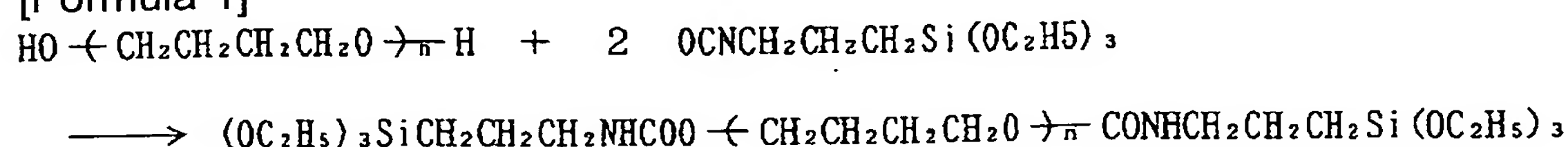
[0063][Example 1]

(Composition of end triethoxy silyl polytetramethylene oxide) Polytetramethylene oxide #650 (weight average molecular weight 650: made by Wako Pure Chem) 75.0g (115.4mmol) is put into the dry glassware, Then, 57.1g (230.8mmol) of 3-triethoxy silyl propylisocyanates (Shin-etsu silicone company make, trade name "KBE-9007]) were put in, it stirred slowly at 60 \*\* under a nitrogen atmosphere for 120 hours, and the reaction as shown in a following formula was performed. When the obtained \*\*\*\*\* fluid was measured

by  $^1\text{H}$ -NMR (DRX-300, made in Bruker), the spectrum which considers end triethoxy silyl polytetramethylene oxide and does not have inconsistency was acquired. Within NMR detection sensitivity, an impurity signal was not observed but the pure article was obtained mostly.

[0064]

[Formula 1]



[0065](Production and film production of a mixture) 1.5 g of end triethoxy silyl polytetramethylene oxide was dissolved in 1.0 g of isopropanol. Apart from this solution, the solution which dissolved 0.75 g of tungstophosphoric acid (made by Wako Pure Chem) and 0.75 g of propylene carbonate (made by Wako Pure Chem) in 1.0 g of isopropanol was prepared. It slushed into a polystyrene petri dish (made by Yamamoto Seisakusho, Inc.) 9 cm in inside diameter, after mixing both and stirring violently for 1 minute. When this petri dish was heated for 12 hours in the exhaust air type gear oven warmed at 60 \*\*, the water-white and flexible film was obtained.

[0066][Example 2] In Example 1, the film was formed like Example 1 except having used ethylene carbonate (made by Wako Pure Chem) instead of propylene carbonate.

[0067][Example 3] In Example 1, the film was formed like Example 1 except having used sulfolane (made by Wako Pure Chem) instead of propylene carbonate.

[0068][Example 4] In Example 1, instead of the isopropanol solution of 1.5 g of end triethoxy silyl polytetramethylene oxide, The film was formed like Example 1 except having used 1.41 g of end triethoxy silyl polytetramethylene oxide, and the isopropanol solution of 0.2 g of phenyltriethoxysilane (made by a Shin-etsu silicone company).

[0069][Comparative example 1] The product made by Du Pont and the trade names "Nafion117" were used as it was.

[0070][Comparative example 2] In Example 1, the film was formed like Example 1 not using tungstophosphoric acid and propylene carbonate except having added 0.5 ml of 1N chloride as a curing catalyst instead.

[0071]

[Table 1]

実施例配合				
		有機重合体	無機架橋プリカーサー	プロトン伝導性付与剤
		配合部数	配合部数	配合部数
実施例	1	末端エトキシシリルポリテトラ メチレンオキシド#650 100	—	タングストリン酸 50
	2	末端エトキシシリルポリテトラ メチレンオキシド#650 100	—	タングストリン酸 50
	3	末端エトキシシリルポリテトラ メチレンオキシド#650 100	—	タングストリン酸 50
	4	末端エトキシシリルポリテトラ メチレンオキシド#650 88	フェニルトリ エトキシシラン 12	タングストリン酸 50
比較例	1	Nafion117	—	スルホン酸 水
	2	末端エトキシシリルポリテトラ メチレンオキシド#650 100	—	—

[0072]

[Table 2]

性能評価結果				
		耐熱性評価結果	プロトン伝導性評価結果(S/cm)	
			100℃	140℃
実施例	1	○	$5.8 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-6}$
	2	○	$7.7 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-6}$
	3	○	$2.7 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-6}$
	4	○	$4.0 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-6}$
比較例	1	×	$10^{-9}$ 未満	$10^{-9}$ 未満
	2	○	$10^{-9}$ 未満	$10^{-9}$ 未満

[0073]

[Effect of the Invention]In this invention, the film which composite-ized the organic polymer and the inorganic three-dimensional structure-of-cross-linkage object is formed.

Therefore, sufficient heat resistance can be realized and humidification can obtain an unnecessary proton conductive film a specific ion transmitter and by using a proton conductivity grant agent preferably.

The operating temperature of the polymers solid oxide fuel cell which attracts attention in recent years can be raised to not less than 100 \*\* by this, and, as a result, reduction of improvement in generation efficiency and CO poisoning of a catalyst can be attained. The deployment to the cogeneration system by a waste heat management is also considered, and the improvement in operating temperature is connected to improvement in dramatic energy efficiency. Since the humidification to an electrolyte membrane becomes



unnecessary, it not only leads to the small weight saving of a device, and a cost cut, but the humidifying system of a fuel cell device becomes unnecessary, and the deployment to a direct methanol fuel cell is attained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-35509  
(P2001-35509A)

(43)公開日 平成13年 2 月 9 日(2001. 2. 9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M 8/02	P 4 F 0 7 1
C 0 8 J	5/18	C 0 8 J 5/18	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/24	C 0 8 K 3/24	5 G 3 0 1
	5/109	5/109	5 H 0 2 6
	5/41	5/41	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-205309	(71)出願人 000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号
(22)出願日	平成11年 7 月19日(1999. 7. 19)	(74)上記 1 名の復代理人 100086586 弁理士 安富 康男 (外 1 名)
		(71)出願人 598134215 本間 格 茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技 術院電子技術総合研究所内
		(71)出願人 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

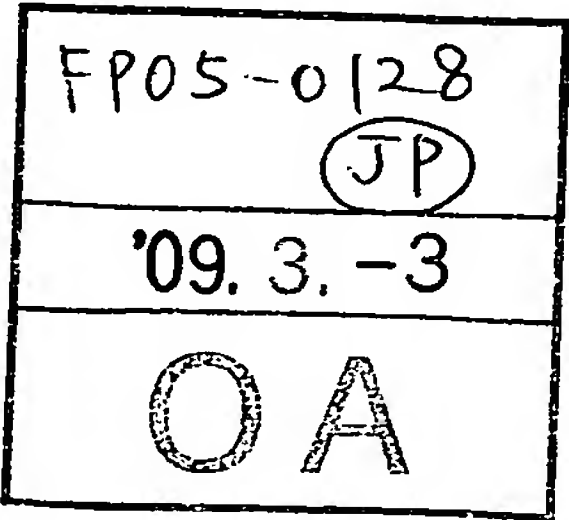
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イオン伝導性膜

(57)【要約】

【課題】 耐熱性の高い電解質膜と、水に代わる高沸点  
プロトン伝達物質を複合したプロトン伝導性膜を得るこ  
とができ、高温動作に対応した燃料電池を提供する。

【解決手段】 炭素を主骨格に有する有機重合体と、金  
属-酸素結合による 3 次元架橋構造体とを有する膜状体  
であり、かつ、膜内にイオン伝達物質を有するイオン伝  
導性膜において、前記イオン伝達物質は、比誘電率が 2  
0 以上であり、沸点が 1 5 0℃以上であることを特徴と  
するイオン伝導性膜。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素を主骨格に有する有機重合体と、金属-酸素結合による3次元架橋構造体とを有する膜状体であり、かつ、膜内にイオン伝達物質を有するイオン伝導性膜において、前記イオン伝達物質は、比誘電率が20以上であり、沸点が150℃以上であることを特徴とするイオン伝導性膜。

【請求項2】 イオン伝導性膜のイオン種がプロトンであり、膜内にプロトン伝導性付与剤を有することを特徴とする請求項1記載のイオン伝導性膜。

【請求項3】 イオン伝達物質が炭酸プロピレン、炭酸エチレン、及び、スルホラン類からなる群から選択される少なくとも1つのものであることを特徴とする請求項1又は2項記載のイオン伝導性膜。

【請求項4】 金属-酸素結合による3次元架橋構造体が、ケイ素-酸素結合により形成されていることを特徴とする請求項1、2又は3記載のイオン伝導性膜。

【請求項5】 プロトン伝導性付与剤が、無機固体酸であることを特徴とする請求項2、3又は4記載のイオン伝導性膜。

【請求項6】 プロトン伝導性付与剤が、無機固体酸であって、該無機固体酸が金属-酸素結合と共有結合を有していることを特徴とする請求項2、3、4又は5記載のイオン伝導性膜。

【請求項7】 有機重合体が、主鎖末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のイオン伝導性膜。

【請求項8】 有機重合体が、主鎖末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有し、該加水分解性シリル基を介して3次元架橋構造体と共有結合により結合していることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のイオン伝導性膜。

【請求項9】 有機重合体が、ポリエーテルであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載のイオン伝導性膜。

【請求項10】 有機重合体が、ポリテトラメチレンオキシドであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載のイオン伝導性膜。

【請求項11】 プロトン伝導性付与剤が、タングストリン酸であることを特徴とする請求項2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載のイオン伝導性膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、イオン伝導性膜に関するものであり、より詳細には固体高分子型燃料電池や化学センサー、イオン交換膜等で用いられるイオン伝導性膜、主としてはプロトン伝導性膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 本発明の従来技術を、主として燃料電池用のプロトン伝導性膜に関して述べる。燃料電池は発電

効率が高く、環境性に優れており、現在大きな課題となっている環境問題、エネルギー問題の解決に貢献可能な次世代の発電装置として期待されている。

【0003】 燃料電池は、電解質の種類によりいくつか分類されるが、この中でも固体高分子型燃料電池は、他のいずれの方式に比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体（車載）用、携帯用の燃料電池として次世代の主力とされている。

【0004】 現状では、固体高分子型燃料電池はまだ実用段階に至っていないが、試作、あるいはテスト段階で用いられている燃料電池の電解質膜は、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を有するフッ素系膜が主として用いられている。この様なフッ素系膜としては、Nafion<sup>®</sup>膜（Du Pont社、USP4,330,654）、Dow膜（Dow Chemical社、特開平4-366137）、Aciplex<sup>®</sup>膜（旭化成工業（株）社、特開平6-342665）、Flemion<sup>®</sup>膜（旭硝子（株）社）等が知られている。

【0005】 現状の固体高分子型燃料電池は、室温から80℃程度の比較的低い温度領域で運転される。この運転温度の制限は以下のような要因による。

- ・用いられているフッ素系膜が130℃近辺にT<sub>g</sub>を有し、これよりも高温領域ではプロトン伝導に寄与しているイオンチャネル構造が破壊されてしまう。実質的には100℃以下でしか使用できない。
- ・水をプロトン伝導媒体として使用するため、水の沸点である100℃を超えると加圧が必要となり、装置が大がかりとなる。

【0006】 運転温度が低いことは、燃料電池にとっては次のようなデメリットを生じる。

- ・発電効率が低くなる。
- ・触媒のCOによる被毒が顕著に起こる。

【0007】 運転温度が100℃以上になると発電効率は向上し、更に廃熱利用が可能となるためにより効率的にエネルギーを活用できる。また、運転温度を140℃まで上昇させることができれば、効率の向上、廃熱利用だけではなく、触媒材料選択の幅が広がり、安価な燃料電池を実現することができる。

【0008】 運転温度を上昇させるため、今まで種々の検討が行われている。代表的な検討はフッ素膜の代わりとなる耐熱性の芳香族含有高分子材料の検討、例えば、ポリベンズイミダゾール（特開平9-110982）、ポリエーテルスルホン（特開平10-21943、特開平10-45913）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平9-87510）等であるが、いずれも極めて剛直な高分子化合物であり、電極形成の際、破損等の可能性が高いという問題がある。また、これら芳香族系高分子材料はプロトン伝導性を付与するため、スルホン酸基、リン酸基等の酸性基で修飾されており、水可溶性又

は水膨潤性となっている。水可溶性の場合には燃料電池のような水が生成する系には適用できず、また水膨潤性の場合にも膨潤による応力で電極を破損したり、膨潤による膜の強度低下で膜破損が起こる可能性がある。従って、現在の所、種々の検討にも関わらず、十分な高温（100℃以上）で耐久性を有し、機械的性能等を満足したプロトン伝導性膜はまだ存在しない。

【0009】一方、上記の課題にも挙げたように、現在のプロトン伝導性膜ではプロトン伝達の役割を担う物質として、水の存在が必須であることも高温作動を困難にしている原因の一つである。Nafion<sup>®</sup>に代表されるプロトン伝導性膜は、その膜中の水の含有量によりプロトン伝導性能が大きく左右され、水が存在しない場合にはプロトン伝導性を示さない。このため、100℃を超える高温では加圧が必要となり、装置への負担が大きくなる。特に150℃を超える場合にはかなりの高圧が必要となるため、燃料電池のコストアップになるだけでなく、安全性の面からも好ましくない。

【0010】また、現在のように室温から80℃程度で運転する場合においても、水が必須であるという点は大きな課題の一つである。常時水を存在させるためには、例えば水素等の燃料を加湿状態にして送り込む必要がある。燃料加湿による膜中の水分量管理は精力的に研究されているが、このような厳密かつ複雑な水分量管理が必要なこと自体が燃料電池の構造を複雑化させたり、故障等の原因となる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような課題を解決するものであって、耐熱性の高い電解質膜と、水に代わる高沸点プロトン伝達物質を複合したプロトン伝導性膜を得ることができ、高温動作に対応した燃料電池を実現することができる。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明1は、炭素を主骨格に有する有機重合体と、金属-酸素結合による3次元架橋構造体とを有する膜状体であり、かつ、膜内にイオン伝達物質を有するイオン伝導性膜において、前記イオン伝達物質は、比誘電率が20以上であり、沸点が150℃以上であることを特徴とするイオン伝導性膜である。また、本発明2は、イオン伝導性膜のイオン種がプロトンであり、膜内にプロトン伝導性付与剤を有することを特徴とする本発明1のイオン伝導性膜である。

【0013】本発明1において、イオンとはリチウム等のアルカリ金属イオン、及び本発明2で述べるように、プロトンを指す。前述したように、高温でイオン（特にプロトン）伝導が可能な膜を得るためには、高温でも構造変化を起こさない安定な膜と、高温においても気化が容易に起こらないイオン伝達物質が必要である。

【0014】従来のフッ素系プロトン伝導性膜は、有機高分子の固体（結晶及び／又はアモルファス）状態を利

用したものであって、高温になって有機高分子が軟化した場合にはイオンチャネル構造が失われ、プロトン伝導性を失う。これを防ぐためには軟化温度の高い芳香族系の高分子や無機架橋体を用いる。しかしながらこれらの芳香族系高分子、無機架橋体はいずれも非常に剛直であり、取り扱い時や電極作製時に破損しやすくなる。

【0015】本発明1では、有機重合体の適度な柔軟性と無機3次元架橋構造体の耐熱性を併せ持たせることを目的として、炭素を主骨格に有する有機重合体と、ケイ素、チタン、ジルコニウム等の金属酸化物3次元架橋構造体を複合化した膜を作製する。本発明1で用いる有機重合体は、140℃で分解が起こらず、酸により主鎖構造が分解されないものである。

【0016】ここで、有機重合体とは、たとえば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等のポリエーテル類；テトラエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、オクタエチレングリコール、デカエチレングリコール等の直鎖状ジオール類；ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸n-プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸イソプロピル、ポリ（メタ）アクリル酸n-ブチル、ポリ（メタ）アクリル酸イソブチル、ポリ（メタ）アクリル酸sec-ブチル、ポリ（メタ）アクリル酸tert-ブチル、ポリ（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、ポリ（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、ポリ（メタ）アクリル酸n-オクチル、ポリ（メタ）アクリル酸イソオクチル、ポリ（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、ポリ（メタ）アクリル酸デシル、ポリ（メタ）アクリル酸ラウリル、ポリ（メタ）アクリル酸イソノニル、ポリ（メタ）アクリル酸イソボロニル、ポリ（メタ）アクリル酸ベンジル、ポリ（メタ）アクリル酸ステアリル等のポリ（メタ）アクリル酸類；ポリアクリルアミド、ポリN-アルキルアクリルアミド、ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリルアミド類；ポリ酢酸ビニル、ポリ蟻酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、ポリ酪酸ビニル、ポリn-カプロン酸ビニル、ポリイソカプロン酸ビニル、ポリオクタン酸ビニル、ポリラウリン酸ビニル、ポリパルミチン酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリトリメチル酢酸ビニル、ポリクロロ酢酸ビニル、ポリトリクロロ酢酸ビニル、ポリトリフルオロ酢酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリピバル酸ビニル等のビニルエステル類；ポリビニルアルコール；ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン等のポリオレフィン類；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂；等が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、これらの共重合体等を使用してもよく、これら有機重合体は1種類以上を混合して使用することもできる。

10

20

30

40

50



【0017】また、これら有機重合体は、イオン伝導物質や無機3次元架橋構造体との相溶性を勘案して極性基を側鎖に導入してもよい。特に、ポリオレフィン類やフッ素樹脂においては共重合等の手法により、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基等の極性基を導入することが望ましい。

【0018】本発明1に於ける有機重合体の分子量は重量平均分子量で50以上50万以下である。ここで、重量平均分子量が50未満になると有機重合体の柔軟化機能が十分に発揮できず、一方、50万を超えると無機3次元架橋構造体との複合による耐熱性向上の効果が低くなる。

【0019】このように、柔軟成分である有機重合体と耐熱成分である無機3次元架橋構造体を複合することにより、十分な耐熱性と取り扱いや電極作製が可能な適度な柔軟性を併せ持つ膜が達成できる。ここで十分な耐熱性とは、100℃以上であることを言い、好ましくは140℃以上を指す。

【0020】本発明1のイオン伝導性膜においては、膜内にイオン伝達物質を有する。ここでは、主としてプロトン伝導について述べる。これまでのプロトン伝導性膜においては、プロトン伝達物質として水を用いている場合がほとんどであるが、100℃以上では水の蒸発が起こり、十分なプロトン伝導性能を発揮することができない。100℃未満であっても水の水蒸気圧が充分高い温度では、適度な加湿を必要とし、これが燃料電池装置自体を複雑にする要因となっている。

【0021】本発明1ではイオン伝達物質として比誘電率が20以上であり、かつ沸点が150℃以上のものを使用する。ここで、比誘電率が高いとイオン供給物質（イオン性化合物、特に、プロトンの場合には本発明2で述べたプロトン伝導性付与剤）とイオンとのクーロン力が弱くなりイオン解離が可能となる。また、イオンがイオン伝達物質に対して適度な親和性を有するようになり、イオン伝達性能が向上する。

【0022】具体的な好ましい比誘電率の値としては、比誘電率が20以上、より好ましくは30以上、更に好ましくは40以上である。比誘電率が20以上のイオン伝達物質であればイオン解離が起こるが、比誘電率が20未満のイオン伝達物質を使用すると、イオン解離が起こらず、十分なイオン伝導性が確保できない。

【0023】また、本発明のイオン伝導性膜は100℃以上で用いることが目的であるため、イオン伝達物質の沸点は150℃以上のものを用い、好ましくは沸点200℃以上のものを用いる。具体的には、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチル

スルホラン、グリセリン等が挙げられる。これらのイオン伝達物質は単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、安定性等を増すために、沸点が十分に高ければ他の溶剤を併用してもよく、場合によってはプロトン伝導性向上の為、少量の水を併用してもよい。

【0024】本発明2にあげたように、イオン伝導性膜において、イオン種がプロトンである場合は、膜内にプロトン伝導性付与剤を有する。プロトン伝導性付与剤は、プロトンを放出するいわゆる酸化合物を用いる。酸の種類としてはリン酸、硫酸、スルホン酸、カルボン酸、ホウ酸、無機固体酸、及びその誘導体等を用いることができ、また、これらを併用してもよい。

【0025】本発明の膜を得るための一例を挙げる。有機重合体と、金属-酸素結合の3次元架橋構造を形成するプレカーサーとして金属アルコキシドとを混合する。この際、適当な溶媒を用いてもよい。溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類を使用するのが一般的であるが、これらに限定されるものではなく、有機重合体と金属アルコキシドの混合に使用可能であればよい。

【0026】この溶液に、イオン伝達物質と必要に応じてプロトン伝導性付与剤を加え、前駆溶液とする。この溶液をキャスト、コート等の公知の方法により膜状とした後、室温から300℃程度までの任意の温度で加温する、いわゆるsol-gelプロセスを経ることにより、目的とする膜を得ることができる。

【0027】乾燥の際には自然乾燥、加熱乾燥、オートクレーブによる加圧加熱等、公知の方法を使用してもよい。加熱温度は、3次元架橋構造が形成可能な温度であり、また、有機重合体等が分解しない範囲であれば特に限定される事はない。膜厚は特に規定されないが、通常、10μm~1mmの厚みとする。

【0028】有機重合体と無機3次元架橋構造体の比率は特に規定されないが、重量比率で3:97~97:3までの比率で有ることが好ましい。有機重合体が3重量%未満であれば膜の柔軟化効果は期待できず、また、無機3次元架橋構造体が3重量%未満では、耐熱性向上の効果は見込めない。イオン伝達物質は膜重量100に対して5以上であることが好ましい。いずれもこれ未満では良好なイオン伝導性は望めない。プロトン伝導性付与剤を加えてプロトン伝導性膜とする場合には、膜重量100に対して5以上であることが好ましい。これ未満では良好なプロトン伝導性は望めない。イオン伝達物質、プロトン伝導性付与剤の添加量上限は特になく、膜の物性を損なわない範囲であればできるだけ多量添加することが望ましい。

【0029】ここで、金属アルコキシドとしては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシ

ラン、テトラ－ｔ－ブトキシシラン、あるいは、これらのモノアルキル、ジアルキル等のアルコキシシリケート、テトラエトキシチタン、テトラ－イソプロポキシチタン、テトラ－ｎ－ブトキシチタン、テトラ－ｔ－ブトキシチタン、あるいは、これらのモノアルキル、ジアルキル体、アセチルアセトン等の架橋反応速度制御基置換体を含むアルコキシチタネート及びそのオリゴマー、及びアルコキシジルコネート等が挙げられる。

【００３０】また、３次元架橋構造体の生成を加速するために、反応系内に水を存在させておいてもよいし、触媒として塩酸、リン酸等の酸を加えておいてもよい。３次元架橋構造の生成は塩基によっても加速されるため、塩基触媒、例えばアンモニア等を用いてもよい。本発明であげるように、有機重合体の末端及び／又は側鎖に加水分解性シリル基等を有する金属アルコキシドを有する場合には、上記のように別途金属アルコキシドを加えてもよいし、金属アルコキシドを新たに加えなくても３次元架橋構造が達成できる。

【００３１】ここで挙げた製造方法は一例であって、例えば、あらかじめ有機重合体と金属－酸素結合の３次元架橋構造体からなる膜を形成してからプロトン伝導性付与剤、イオン伝達物質を含む液体に膜を浸してプロトン伝導性付与剤及びイオン伝達物質をドーブする方法、多孔質の無機３次元架橋構造体を形成しておいて有機重合体溶液、又は有機重合体の前駆体であるモノマーにひたして複合、モノマーを添加した場合には重合過程を経た後、プロトン伝導性付与剤及びイオン伝達物質をドーブする方法、あらかじめ有機重合体の膜を用意し、これに金属アルコキシド溶液を接触して膨潤させた後に *s o l - g e l* プロセスを行い、更にその後プロトン伝導性付与剤及びイオン伝達物質をドーブする方法等を行うことができる。

【００３２】特に、最後に挙げたあらかじめ有機重合体膜を形成しておく方法においては、有機重合体が、共有結合による架橋構造又は水素結合や結晶化等による疑似架橋構造を有していてもよい。また、*s o l - g e l* プロセス中に有機重合体を架橋させてもよく、膜とした後に、電子線や紫外線により有機重合体を架橋させてもよい。

【００３３】本発明１により、膜の耐熱性と物性の両立、更に高温でも安定に存在するイオン伝達物質を併せて使用することにより、目的とする高温でのイオン伝導性膜が実現できる。

【００３４】本発明２により、膜の耐熱性と物性の両立、更に高温でも安定に存在するプロトン伝達物質、及びプロトン伝導性付与剤を併せて使用することにより、目的とする高温でのプロトン伝導性膜が実現できる。

【００３５】本発明３は、イオン伝達物質が炭酸プロピレン、炭酸エチレン、及び、スルホラン類からなる群から選択される少なくとも１つのものであることを特徴と

する本発明１又は２のイオン伝導性膜である。

【００３６】本発明のイオン伝導性膜で用いるイオン伝達物質としては、本発明１で述べたように、比誘電率が２０以上であり、沸点が１５０℃以上のものを用いるが、本発明３で挙げたように炭酸プロピレン、炭酸エチレン、スルホラン類の中から選択して用いることが特に好ましい。ここでスルホラン類とは、スルホラン、及び、その置換体である３－メチルスルホラン、２，４－ジメチルスルホラン等を指す。これらは比誘電率がそれぞれ、６５、９０、４３であり、プロトン伝達性能を発揮するのに充分大きな値を取り、一方、沸点がそれぞれ２４２℃、２３８℃、２８７℃であり、例えば、プロトン伝導性膜として考えた場合、燃料電池を１００℃で運転する場合においては液体として充分安定に存在する。即ち、これらのイオン伝達物質を用いることにより、１００℃以上の高温においても安定にイオンを伝達できる。これらのイオン伝達物質は単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、安定性等を増すために、沸点が十分に高ければ他の溶剤を併用してもよいし、場合により、プロトン伝導性を更に向上させる為、少量の水を併用してもよい。

【００３７】本発明４は、金属－酸素結合による３次元架橋構造体が、ケイ素－酸素結合により形成されていることを特徴とする本発明１、２又は３のイオン伝導性膜である。

【００３８】本発明１で述べたように、有機重合体とケイ素、チタン、ジルコニウム等の金属酸化物３次元架橋構造体の複合膜により高温でも作動可能なイオン伝導性膜を達成できるが、ここで用いる無機３次元架橋構造体は、本発明４で挙げたように、ケイ素－酸素結合を有する、いわゆるシルセスキオキサン、あるいはシリカと呼ばれる構造が好ましい。このような膜を形成するためには、本発明１で挙げたアルコキシシリケート類を用いる事ができる。アルコキシシリケートは、耐酸性、耐熱性が良好であり、アルコキシチタネートやアルコキシジルコネートよりも安価であり、反応性の制御も容易であり、経済的にも製造プロセスの面からも非常に有利となる。

【００３９】本発明５は、プロトン伝導性付与剤が、無機固体酸であることを特徴とする本発明２、３又は４のイオン伝導性膜である。

【００４０】本発明２で述べたように、本発明のイオン伝導性膜をプロトン伝導性膜として使用する場合には、膜内にプロトン伝導性付与剤を有する。プロトン伝導性付与剤は、リン酸、硫酸、スルホン酸、無機固体酸、及びその誘導体等を用いることができるが、この中でも、有機リン酸モノエステル、有機硫酸モノエステル、有機スルホン酸、無機固体酸が好ましく用いることができ、プロトン伝導性膜からのブリードアウトが起きにくい点から無機固体酸が特に好ましい。



【0041】ここで、有機リン酸モノエステルとは、モノオクチルフォスフェート、モノドデシルフォスフェート、モノオレイルフォスフェート等であり、有機硫酸モノエステルとはドデシル硫酸、オクチル硫酸等であり、有機スルホン酸とはラウリルスルホン酸、ステアリルスルホン酸等である。これらの有機酸は本発明のプロトン伝導性膜が有する有機重合体と相互作用を有し、加熱等の環境ストレスが起こっても、これらプロトン伝導性付与剤が膜からブリードアウトすることを防ぐことができる。

【0042】また、無機固体酸とは、無機オキソ酸を指し、その中でもタングストリン酸、モリブドリン酸等のケギン構造、ドーソン構造を有するものが好ましく用いることができる。本発明においては、これら有機酸、無機固体酸を複数以上併用してもよい。

【0043】本発明6は、プロトン伝導性付与剤が、無機固体酸であって、該無機固体酸が金属-酸素結合と共有結合を有していることを特徴とする本発明2、3、4又は5のイオン伝導性膜である。

【0044】本発明5で述べたように、プロトン伝導性付与剤として、無機固体酸を用いることができるが、この中でも、無機オキソ酸であって、これらに含まれる金属-酸素結合が本発明のイオン伝導性膜が有する無機3次元架橋構造体と共有結合で結合しているものが好ましく用いることができる。このような結合を有していると、加熱等の環境ストレスが起こっても、プロトン伝導性付与剤の膜からのブリードアウトや分解等を防ぐことができるため、高温であっても安定したプロトン伝導性を達成することができる。例えば、具体的な例として、無機固体酸としてタングストリン酸、無機3次元架橋構造がケイ素-酸素結合によるものである場合、ケイ素-酸素-タングステンの共有結合が形成されているものを指す。この結合が生じているかどうかは、赤外吸収スペクトル、 $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトル等で確認できる。

【0045】本発明7は、有機重合体が、主鎖末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有することを特徴とする本発明1、2、3、4、5又は6のイオン伝導性膜である。

【0046】本発明のイオン伝導性膜は、有機重合体、無機3次元架橋構造体を含むが、有機重合体の末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する有機重合体を用いる事が好ましい。

【0047】ここで、加水分解性シリル基とは、水と反応してシラノール( $\text{Si-OH}$ )生成するものであって、例えば、ケイ素に1以上のメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、等のアルコキシ基、塩素等が結合したものを指す。

【0048】有機重合体の末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有するものの具体例としては、ポリブ

ロピレングリコールの末端部に加水分解性シリル基が結合したもの（鐘淵化学工業社製、商品名「サイリル」）、ポリイソブチレンの末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基が結合したもの（鐘淵化学工業社製、商品名「EPION」）、ポリアクリレート of 末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基が結合したもの（鐘淵化学工業社製、商品名「ゼムラック」）等が市販されている。また、その他のポリマーであっても、例えば末端や側鎖に水酸基、アミノ基を有する重合体であれば、

10 市販の3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート（信越シリコン社製、商品名「KBE9007」）を反応することにより、また、末端部及び／又は側鎖にハロゲン基を有する重合体であれば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミン含有加水分解性シリル化合物を反応することにより、末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する有機重合体を容易に製造することができる。また、重合可能な不飽和結合等の官能基を有する加水分解性シリル化合物を有機重合体モノマーと共重合することによっても末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する有機重合体を容易に製造することができる。

【0049】このような末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する有機重合体を用いる場合には、別の無機3次元架橋構造を生成するプリカーサーを加えなくても、末端部の加水分解シリル基が無機3次元架橋構造体を形成するが、更に別の無機3次元架橋構造を生成するプリカーサーを加えてもよい。

【0050】本発明8は、有機重合体が、主鎖末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有し、該加水分解性シリル基を介して3次元架橋構造体と共有結合により結合していることを特徴とする本発明1、2、3、4、5、6又は7のイオン伝導性膜である。

【0051】本発明7で述べたような末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する重合体を用いた場合、あるいは、加水分解性シリル化合物に有機重合体と反応可能な官能基、例えばイソシアネート基、ビニル基、エポキシ基等を有する化合物を無機架橋プリカーサーとして用いた場合、有機重合体と無機3次元架橋構造体は共有結合で結合した形となり、分子レベルで有機化合物と無機化合物が複合化した、いわゆる有機無機ハイブリッド膜となる。このような膜になると、無機化合物による熱安定化効果がより高まり、高温で用いるイオン伝導性膜としては極めて望ましい。

【0052】本発明9は、有機重合体が、ポリエーテルであることを特徴とする本発明1、2、3、4、5、6、7又は8のイオン伝導性膜である。

【0053】有機重合体は、本発明1で述べたように、ポリエーテル類、ポリ（メタ）アクリル酸類、アクリルアミド類、ビニルエステル類、ポリビニルアルコール、アセタール樹脂、ポリオレフィン類、フッ素樹脂等を用

いることができるが、この中でも、イオン伝達物質や無機3次元架橋構造体との相溶性を勘案すると、ポリエーテルを用いることがより好ましい。

【0054】本発明10は、有機重合体が、ポリテトラメチレンオキシドであることを特徴とする本発明1、2、3、4、5、6、7、8又は9のイオン伝導性膜である。

【0055】本発明9で述べたように、本発明においてはポリエーテルを有機重合体として用いることが好ましいが、耐熱性を勘案すると、ポリテトラメチレンオキシドを用いることが更に好ましい。ポリテトラメチレンオキシドの分子量は特に制限されないが、重量平均分子量が200以上、2000以下のものが好ましく用いられる。

【0056】ポリテトラメチレンオキシドの末端に加水分解性シリル基を導入する場合は、本発明6の説明で述べたように、イソシアネート基を有する加水分解性シリル化合物とポリテトラメチレンオキシドを適度な温度で反応させることにより、目的の化合物を得ることができる。

【0057】本発明11は、プロトン伝導性付与剤が、タングストリン酸であることを特徴とする本発明2、3、4、5、6、7、8、9又は10のイオン伝導性膜である。

【0058】プロトン伝導性付与剤は、本発明5で詳細に説明したが、この中でもタングストリン酸を用いることが特に好ましい。これは熱に対する安定性と、本発明6で説明したように無機3次元架橋構造体との結合生成を勘案すると、タングストリン酸が良好であるためである。

【0059】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、断りのない限り、使用する化合物、溶媒等は市販品をそのまま用いた。

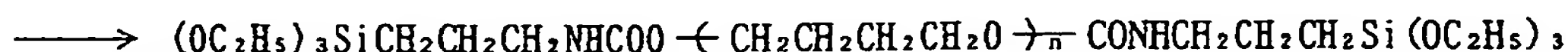
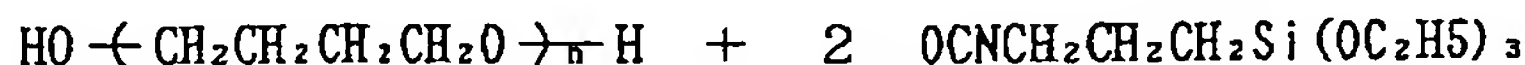
【0060】〔評価法〕

(1) 耐熱性評価

プロトン伝導性膜を、窒素雰囲気下、140℃オープンにて3時間加熱した。加熱後の評価は目視、及び折り曲げ官能試験を実施した。

○ … 折り曲げてもわれない、柔軟な膜。

× … 折り曲げで容易に破断するもろい膜、又は膜とらない



【0065】(混合物の作製と製膜) 末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシド1.5gをイソプロパノール1.0gに溶解した。この溶液とは別に、タングストリン酸(和光純薬社製)0.75g、炭酸プロピ

【0061】(2) プロトン伝導性評価

本発明のイオン伝導性固体電解質膜(上記耐熱試験後のもの)の両面に銀ペーストを塗り、乾燥させることにより電極とし、電極・電解質膜複合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)を作成した。電気化学インピーダンス測定装置(ソラトロン社製、1260型)を用いて周波数0.1Hz~2MHzの領域で4端子インピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。なお、測定に置いては電極・電解質複合体サンプルは電氣的に絶縁された密閉容器中に支持され、加湿することなく、窒素雰囲気あるいは乾燥空気中で、温度コントローラーによりセル温度を室温から140℃まで変化させ、それぞれの温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として100℃、140℃での測定値を示した。

【0062】(3) 構造評価(W-O-Si結合の確認)

本発明のイオン伝導性固体電解質膜を赤外吸収(IR)法により測定し化学的な結合状態を評価した。無機固体酸として12タングストリン酸(H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)を用いた場合、固体酸クラスター骨格を形成している(W-O-W)フレームワーク結合の振動モードは半値幅の減少と周波数のシフトが観測された。これは、クラスター骨格の一部がW-O-Si化学結合に変化していることを示すものである。ゾルゲル法により複合膜を作成する際、末端シラノール基が固体酸表面と化学反応しフレームワークと共有結合を形成したものと考えられる。

【0063】〔実施例1〕

(末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドの合成) 乾燥したガラス容器にポリテトラメチレンオキシド#650(重量平均分子量650:和光純薬社製)75.0g(115.4mmol)を入れ、続いて3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート(信越シリコン社製、商品名「KBE-9007」)を57.1g(230.8mmol)入れ、窒素雰囲気下60℃にて120時間ゆっくり攪拌し、下記式に示すような反応を行った。得られた粘調な液体を<sup>1</sup>H-NMR(DRX-300、ブルカー社製)で測定したところ、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドと考えて矛盾のないスペクトルが得られた。NMR検出感度内では不純物シグナルが観察されず、ほぼ純品が得られた。

【0064】

【化1】

レン(和光純薬社製)0.75gをイソプロパノール1.0gに溶解した溶液を調製した。両者を混合し、1分間激しく攪拌した後、内径9cmのポリスチレンシャーレ(山本製作所社製)に流し込んだ。このシャーレを



60℃に加温した排風式ギアオープンにて12時間加熱したところ、無色透明で柔軟な膜が得られた。

【0066】〔実施例2〕実施例1において、炭酸プロピレンの代わりに炭酸エチレン（和光純薬社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0067】〔実施例3〕実施例1において、炭酸プロピレンの代わりにスルホラン（和光純薬社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0068】〔実施例4〕実施例1において、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシド1.5gの

トリエトキシシラン（信越シリコン社製）0.2gのイソプロパノール溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0069】〔比較例1〕DuPont社製、商品名「Nafion117」をそのまま用いた。

【0070】〔比較例2〕実施例1において、タングストリン酸、炭酸プロピレンを用いず、代わりに硬化触媒として1N塩酸を0.5ml加えたこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0071】  
【表1】

実施例配合		有機重合体 配合部数	無機架橋プリカーサー 配合部数	プロトン伝導性付与剤 配合部数	イオン伝達物質 配合部数
実施例	1	末端エトキシシリルポリテトラ メチレンオキシド#650 100	—	タングストリン酸 50	炭酸プロピレン 50
	2	末端エトキシシリルポリテトラ メチレンオキシド#650 100	—	タングストリン酸 50	炭酸エチレン 50
	3	末端エトキシシリルポリテトラ メチレンオキシド#650 100	—	タングストリン酸 50	スルホラン 50
	4	末端エトキシシリルポリテトラ メチレンオキシド#650 88	フェニルトリ エトキシシラン 12	タングストリン酸 50	炭酸プロピレン 50
比較例	1	Nafion117	—	スルホン酸	水
	2	末端エトキシシリルポリテトラ メチレンオキシド#650 100	—	—	—

【0072】

【表2】

性能評価結果				
		耐熱性評価結果	プロトン伝導性評価結果(S/cm)	
			100℃	140℃
実施例	1	○	$5.8 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-6}$
	2	○	$7.7 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-6}$
	3	○	$2.7 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-6}$
	4	○	$4.0 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-6}$
比較例	1	×	$10^{-9}$ 未満	$10^{-9}$ 未満
	2	○	$10^{-9}$ 未満	$10^{-9}$ 未満

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、有機重合体と無機3次元架橋構造体を複合化した膜を形成することにより、十分な耐熱性を実現し、特定のイオン伝達物質、好ましくはプロトン伝導性付与剤を用いることにより、加湿が不要なプロトン伝導性膜を得ることができる。これによ

り、近年注目を集めている高分子固体電解質型燃料電池の動作温度を100℃以上に上げることができ、この結果、発電効率の向上、触媒のCO被毒の低減を達成することができる。また、動作温度の向上は廃熱利用によるコジェネシステムへの展開も考えられ、劇的なエネルギー効率の向上へとつながる。更に、電解質膜への加湿が

不必要となるため、燃料電池装置の加湿システムが不要となり、装置の小型軽量化、コストダウンにつながるだ

けでなく、直接メタノール型燃料電池への展開も可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)	
C O 8 L	71/00	C O 8 L	71/00	Z
	83/02		83/02	
	101/16		101/10	
	101/10	H O 1 B	1/06	A
H O 1 B	1/06	C O 8 J	5/20	
// C O 8 J	5/20	C O 8 L	101/00	

(74) 上記 2 名の代理人 100086586  
弁理士 安富 康男  
(72) 発明者 本間 格  
茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技  
術院電子技術総合研究所内  
(72) 発明者 野村 茂樹 20  
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学  
工業株式会社内

F タ-ム (参考) 4F071 AA47 AB19 AC10 AC13 AF37  
AF45 AH15 BB02 BC01 FC01  
4J002 BB03W BB12W BB17W BD14W  
BD15W BE02W BE06W BF01W  
BF02W BG01W BG04W BG05W  
BG13W CH02W CP02X CP05X  
CP20X DE187 DG047 DH027  
EH006 EV176 EV187 EV237  
EW047 FD117 GQ00  
5G301 CD01 CE01  
5H026 AA06 BB10 CX04 CX05 EE11  
EE15 EE17 EE18 HH00 HH08